

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188316

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/615	M F G			
36/06	M P R	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-291947

(22) 出願日 平成6年(1994)11月2日

(31) 優先権主張番号 1 5 0 6 5 9

(32) 優先日 1993年11月9日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 392003443

ポリサー・ラバー・コーポレーション  
POLYSAR RUBBER CORPORATION

カナダ・エヌ7ティ7エム2・オンタリオ・サニーア・バイダルストリートサウス  
1265・ビーオーボックス3001

(72) 発明者 トーマス・エフ・クナウフ

カナダ・エヌ7エス 6ジー8・オンタリオ・サニーア・マーフィロード5-1730

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高活性触媒を用いたポリブタジエンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 希土類化合物をベースとする改善された触媒活性を有する触媒系を用いて、高シスー1, 4-ポリブタジエンを製造する方法。

【構成】 炭化水素溶媒中で、(1) カルボキシレート基が4個から12個の炭素原子を有するネオジウムカルボキシート類から選ばれる希土類カルボキシレート、

(2) 式 $R^2AlCl_2$ ,  $R^2_3Al_2Cl_3$ 及び $R^2_2AlCl$  (式中、 $R^2$ は炭化水素残基) で表される化合物類からなる群から選択されるアルキルアルミニウムクロライド化合物、(3) 式 $R^3_2AlH$  (式中、 $R^3$ はアルキル基) で表される有機アルミニウム化合物の混合物である触媒系よりなり、さらに該希土類カルボキシレートの

(2) と (3) の和のモル数に対するモル比が約 1 :

1. 5 ないしは 1 : 100 である触媒系を該重合媒体中に存在させて重合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 炭化水素溶媒を含む重合媒体中で、(1) 式  $Nd(R^1CO_2)_3$  (式中、Nd は希土類元素であるネオジムであり、 $R^1CO_2$  は炭素原子数が 4 から 12 のカルボン酸残基である) で表される希土類カルボキシレート、(2) 式  $R^2AlCl_2$ 、 $R^3Al_2Cl_3$  及び  $R^2_2AlCl$  (式中、 $R^2$  は炭素原子数が 8 から 12 の炭化水素残基である) で表される化合物類からなる群から選択されるアルキルアルミニウムクロライド化合物、(3) 式  $R^3_2AlH$  (式中、 $R^3$  は炭素原子数が 2 から 6 のアルキル基である) で表される有機アルミニウム化合物の混合物である触媒系よりなり、かつ該希土類カルボキシレートの該アルキルアルミニウムクロライド化合物と該有機アルミニウム化合物のモル数和对するモル比が約 1 : 1.5 ないしは 1 : 100 である触媒系を該重合媒体中に存在させて、約 0℃ から 120℃ の温度で、1, 3-ブタジエンを重合する工程、

(B) このようにして開始された重合反応を所望のモノマー転化率まで継続する工程、および

(C) しかる後、重合反応を不活性化させ、ポリブタジエンを回収する工程、を含んでなるブタジェン単位の 96% を越える部分がシス-1, 4-構造である高分子量ゴム状ポリブタジエンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の分野】 本発明は共役ジオレフィン類の重合方法に関する。さらに詳しくは高活性を示す希土類金属カルボキシレート触媒の存在下、高シス-1, 4-含有のポリブタジエンを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【発明の背景】 1, 3-ブタジエンを立体規則的に重合し、シス-1, 4-高含量のポリブタジエンを得るための有機金属混合触媒系成分として、希土類化合物を使用することは古くから知られている。

【0003】 例えば、米国特許第 4,260,707 号明細書には、溶液中でジエンモノマー類を重合するのに使用できる、(a) 希土類カルボキシレートと、アルミニウムに結合した 1 ないし 20 個の炭素原子を持つ 3 個の炭化水素残基がアルミニウム化合物とを反応させて得られる反応混合物と、(b) トリアルキルアルミニウム及び/又はジアルキルアルミニウムハイドライド及び (c) ルイス酸とを含んでなる触媒が開示されている。

【0004】 また米国特許第 4,444,903 号明細書には、1, 4-シス単位の含有量が高く、高度の直鎖性を持つ共役重合体類または共重合体類を製造する、改良された方法が開示されている。この方法では、(a) 少なくとも一種の希土類元素のカルボキシレート又はアルコレート、(b) 第 3 級有機ハロゲン化合物及び (c) 次式で示されるハロゲンイオンを含まない有機金属アルミニウム化合物： $R^aR^bAlR^c$  (式中、 $R^a$  と  $R^b$  はアルキル残

基であり、 $R^c$  は水素またはアルキル基である) より調製された触媒系が使用されている。

【0005】 希土類化合物を含む有機金属混合触媒系を共役ジエン重合体の製造に使用する他の例が米国特許第 4,461,883 号明細書に述べられている。この方法は、

(A) ルイス塩基と  $AlR^2R^3R^4$  (式中、 $R^2$ ,  $R^3$ , 及び  $R^4$  は同じであっても異なっても良い水素またはアルキル置換基を示しているが、 $R^2$ ,  $R^3$ , 及び  $R^4$  の全てが同時に水素であることはできない。) で示されるランタン系列の希土類元素のカルボキシレートとの反応生成物及び (C)  $AlX_nR^{53-n}$  (式中、X はハロゲンであり、 $R^5$  はアルキル基であり、n は 1, 1.5, 2 または 3 の値を持つ) で示されるアルキルアルミニウムハロゲン化合物、(D) 随意に共役ジエン、よりなる触媒を用いて、少なくとも一種の共役ジエンを重合することを特徴としている。

【0006】 米国特許第 4,533,711 号には、次の化合物 I から III、即ち (I) ランタン系列元素化合物；

(II) トリアルキルアルミニウム化合物；および (III) 一般式  $AlX_nR^{3-n}$  (式中、X はハロゲン原子であり、R は炭化水素残基であり、n は 1 ないし 3 である。) で表されるハロゲン化アルミニウム化合物を基本的成分とする触媒系を用いて、1, 3-ブタジエンをその重合率が少なくとも 3% に達するまで重合し、しかる後に修飾剤として一般式  $AlH_mR^{3-m}$  (式中、R は炭化水素残基であり、m は 1 または 2 である。) で表される有機アルミニウムハイドライド類及び活性水素を有する芳香族炭化水素類より選ばれる少なくとも一種を添加することで、シス-1, 4-含量が少なくとも 70%、シス-1, 4-単位の平均鎖長が 110 ないし 450、分子量分布が少なくとも 5.0 であり、また成分の少なくとも 1 重量% が 25,000, 000 以上の分子量を持つポリブタジエンを含むポリブタジエンゴム組成物が得られることが開示されている。

【0007】 しかしながら、前述してきた触媒系のいくつかは、1, 3-ポリブタジエンの重合反応溶媒として一般的に使用されている炭化水素溶媒に、溶解が著しく困難であるという不利な面を有している。さらに、前述した触媒系のいくつかは、その触媒活性が特別に高いというのではなく、工業的利用には不利なものもある。

## 【0008】

【発明の概要】 本発明の目的は、希土類化合物をベースにした改善された触媒活性を有する触媒系を用い、ブタジェン単位の 96% を越える部分がシス-1, 4-構造になっている高分子量ポリブタジエンを製造する方法を提供することにある。

【0009】 本発明では、ブタジェン単位の 96% を越える部分がシス-1, 4-構造である高分子量ゴム状ポリブタジエンを製造する方法が提供される。該製造方法は、(A) 0℃ から約 120℃ の温度の炭化水素重合媒

体中で、該重合媒体に溶解された (1) 式  $Nd(R^1CO_2)_3$  (式中、Nd は希土類元素のネオジムであり、 $R^1CO_2$  は 4 ないし 12 個の炭素原子を持つカルボン酸残基である)、(2) 式  $R^2AlCl_2$ 、 $R^2_3Al_2Cl_3$  及び  $R^2_2AlCl$  (式中、 $R^2$  は 8 ないし 12 個の炭素原子を持つ炭化水素残基である) で示される化合物類からなる群から選択される塩化アルキルアルミニウム化合物の一種および (3) 式  $R^3AlH$  (式中、 $R^3$  は 2 ないし 6 個の炭素原子を持つアルキル基である) で表される有機アルミニウム化合物の一種を含み、かつ該希土類カルボキシレートの該塩化アルキルアルミニウム化合物と該有機アルキル化合物のモル数比に対するモル比が約 1:1、5 ないしは 1:100 になっている混合物からなる触媒系の存在下、1、3-ブタジエンを重合する工程、(B) このようにして開始された重合を所望のモノマー転化率まで継続する工程、及び (C) しかる後、重合反応を不活性化し、ポリブタジエンを回収する工程を含んでなる。

#### 【0010】

【発明の詳細な記述】本発明では、即ち、(1) 希土類カルボキシレート、(2) 8 ないし 12 個の炭素原子のアルキル基を有する塩化アルキルアルミニウム、(3) 有機アルミニウム化合物、の 3 種を必須成分として組み合わせ、調製した炭化水素に可溶な触媒系が、1、3-ブタジエンの重合において高度に活性であり、ブタジエン単位の 96% を越える部分がシス-1、4-構造のポリブタジエンを生成することが明らかになった。

【0011】本発明の触媒類を製造するに有用な該希土類カルボキシレートは、式  $Nd(R^1CO_2)_3$  (式中、Nd は希土類元素のネオジムであり、 $R^1$  は 4 ないし 11 個の炭素原子を持つ炭化水素基である) で表される。 $R^1CO_2$  で表される基はカルボン酸残基を表し、希土類カルボキシレート類を製造するのに適したそれらの非制限的な例として、ペンタン酸、2、2-ジメチルプロパン酸 (ピバル酸)、ヘキサン酸、シクロヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、2、2-ジメチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸などがあり、さらに第三級デカン酸または  $R^1$  が 8~10 の値を持つ枝分かれしたカルボン酸類の混合物などと多様に表現されているベルサチン酸 (versatic acid) が挙げられる。

【0012】該希土類カルボキシレートを表す式  $Nd(R^1CO_2)_3$  で、好ましい  $R^1CO_2$  基は、2、2-ジメチルプロパン酸 (ピバル酸)、2-エチルヘキサン酸及びベルサチン酸からなる群から選択されるカルボン酸残基であり、 $R^1CO_2$  で表される基で最も好ましいものはベルサチン酸残基である。

【0013】本発明の触媒系での使用に適した塩化アルキルアルミニウム化合物は、式  $R^2AlCl_2$ 、 $R^2_3Al_2Cl_3$  及び  $R^2_2AlCl$  (式中、 $R^2$  は 8 ないし 12 個

の炭素原子を持つ炭化水素残基である) で示される化合物類からなる群から選択される。 $R^2$  で表すことができる群としてオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル及びその類似物などの、直鎖及び分枝鎖の脂肪族炭化水素基が例示される。説明のために挙げることができ、かつ非制限的である本発明の使用に適した塩化アルキルアルミニウム化合物の例として、塩化ジオクチルアルミニウム、セスキ塩化オクチルアルミニウム、オクチルアルミニウムジクロライド、塩化ジデシルアルミニウム、セスキ塩化デシルアルミニウム、デシルアルミニウムジクロライド、塩化ジドデシルアルミニウム、セスキ塩化ドデシルアルミニウム、ドデシルアルミニウムジクロライドおよびそれらの類似物が挙げられる。触媒系に使用する好ましいアルキルアルミニウムクロライド化合物は、ジオクチルアルミニウムクロライド、オクチルアルミニウムセスキクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド、ジドデシルアルミニウムクロライド、ドデシルアルミニウムセスキクロライド及びドデシルアルミニウムジクロライドよりなる群より選ばれるが、さらに好ましいものとしてジオクチルアルミニウムクロライド、オクチルアルミニウムセスキクロライド及びオクチルアルミニウムジクロライドが挙げられ、とりわけオクチルアルミニウムセスキクロライドがアルキルアルミニウムクロライド化合物として好んで選択される。

【0014】本発明の方法を実施する時、該アルキルアルミニウムクロライド化合物がオクチル基のように立体的に大きな基、エチル基のように立体的に小さな基を混合して持つ場合、該アルキルアルミニウムクロライド化合物が単にエチル基の様に立体的に小さな基だけを持つ場合と比較して、その触媒系の活性はいくらか改善される。しかしながら、該有機アルミニウムクロライド化合物が立体的に大きな基だけを持つ時と比較すると、それほどには改善されないことが見いだされる。

【0015】触媒系に使用するに適した第三の成分は、 $R^3$  が 2 から 6 個の炭素原子を持つアルキル基である、式  $R^3AlH$  で表される有機アルミニウム化合物である。

【0016】説明のために挙げることができ、かつ非制限的である本発明の使用に適したこのような化合物として、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジプロピルアルミニウム、水素化ジイソプロピルアルミニウム、水素化ジブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジペンチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウムおよびその類似物が挙げられる。該触媒系に使用するに好ましい有機アルミニウム化合物は、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソプロピルアルミニウム及び水素化ジイソブチルアルミニウムよりなる群から選ばれるが、水素化ジイソブチルアルミニウムが最も好ましい化合物である。

【0017】該アルキルアルミニウムクロライド化合物と該有機アルミニウム化合物のモル数比に対する該希土類カルボキシレートのモル比は約1:1.5から約1:100、好ましくは約1:1.5から約1:60の範囲にある。

【0018】該アルキルアルミニウムクロライド化合物に対する該希土類カルボキシレートのモル比は、好ましくは約1:0.5から約1:10、さらに好ましくは約1:1から約1:5の範囲にある。

【0019】該有機アルミニウム化合物に対する該希土類カルボキシレートのモル比は、好ましくは約1:1から約1:50の範囲にあり、さらに好ましくは約1:2から約1:20の範囲にある。

【0020】本発明の方法は、少なくともモノマー、1, 3-ブタジエン及び触媒系に対して溶媒である不活性の炭化水素を含む重合媒体中で実施される。重合媒体として使用に適した不活性溶媒には、脂肪族、脂環族、芳香族及びモノオレフィン系炭化水素類及びそれらの混合物がある。さらに特別に使用に適した炭化水素類として、C<sub>4</sub>からC<sub>8</sub>の脂肪族炭化水素類、C<sub>5</sub>からC<sub>10</sub>の環式脂肪族炭化水素類、C<sub>6</sub>からC<sub>9</sub>の芳香族炭化水素類、C<sub>4</sub>からC<sub>6</sub>のモノオレフィン系炭化水素類およびそれらの混合物が挙げられる。

【0021】前述した炭化水素類として説明のために挙げることができ、かつ非制限的である例として、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブテン-1およびペンテン-1がある。

【0022】本発明の方法は芳香族炭化水素を含まない重合媒体中で行うことが好ましい。即ち、該触媒系は、C<sub>4</sub>からC<sub>8</sub>の脂肪族炭化水素類、C<sub>5</sub>からC<sub>10</sub>の脂環族炭化水素類及びC<sub>4</sub>からC<sub>6</sub>のモノオレフィン系炭化水素類及びそれらの混合物からなる群から選ばれる重合媒体中で、より改善された活性を示すので、本発明の方法はこれら列挙した重合媒体群から選ばれる炭化水素類の中で実施するのが好ましい。さらに好ましくは、重合媒体として使用する炭化水素類はヘキサン及びシクロヘキサンから選択される。

【0023】重合媒体中の1, 3-ブタジエンの割合または濃度は、使用する特定の溶媒または希釈媒体により変わりうるものである。1, 3-ブタジエン及び生成するポリマーの両方を完全に溶解する溶媒類のほとんどでは、全溶液重量基準で約12から35重量パーセントの1, 3-ブタジエン濃度が採用され、それにより流動可能なセメント状生成物が形成される。

【0024】触媒系を調製するには、(1)、(2)および(3)成分の溶液を、適当な不活性溶媒中で攪拌下、任意の順序で混合してよく、また1, 3-ブタジエンの重合溶媒と同じ溶媒を使用することもできる。

【0025】触媒系調製温度は広い範囲で変えることが

できるが、一般には使用する溶媒の融点または沸点で制約される。一般には0℃から120℃の温度域が適当である。

【0026】触媒系の調製は別途行うか、触媒成分(2)と(3)を重合反応混合物に加え、混合してから、引き続いて触媒成分(1)を添加するかして行われるが、後者の方が好ましい。所望に応じて、成分(2)と(3)は、重合反応混合物に添加する前にあらかじめ混合することも可能である。

【0027】重合する1, 3-ブタジエンを触媒成分の前に加えるか、後に加えるかはさして重要ではなく、また1, 3-ブタジエンを触媒成分の一つを添加した後で、かつ次の他の触媒成分を添加する前に加えるか、も重要なことではない。

【0028】本発明の方法を実施できる温度は約0℃から120℃の範囲で変えることが可能であり、最低温度限界は触媒活性によるよりもむしろ反応媒体の氷点によって決められる。通常、本発明の方法は約40℃から90℃の温度範囲で実施される。

【0029】本発明の方法によれば、(1)式Nd(R<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>で表される希土類カルボキシレート、(2)アルミニウムに結合したアルキル基が立体的に大きいアルキルアルミニウムクロライド及び(3)改善された触媒活性を示す式R<sup>3</sup>AlHで表される有機アルミニウム化合物を含んでなる触媒系の存在下、不活性炭化水素溶媒を含む重合媒体中に溶解した1, 3-ブタジエンを攪拌機付きの反応器中で重合することにより、ブタジエン単位の96%を越える部分がシス-1, 4-構造を持つ高分子量のポリブタジエンを製造できる。

【0030】該重合反応は回分重合法で行っても、連続重合法で行ってもよいが、1, 3-ブタジエンの場合には連続重合法の方が好ましく、この場合、触媒系は反応器に連続的に供給される。

【0031】本発明の方法は、本発明の範囲にいささかの制約を加える事なく、1, 3-ブタジエンを重合媒体である不活性炭化水素類混合物と組み合わせて使用することからなっている。この組み合わせ物に、アルキルアルミニウムクロライド化合物及び有機アルミニウム化合物及び有機アルミニウム化合物を加え、該混合溶液を十分よく攪拌し、熟成を(所望に応じて)行う。しかる後、該混合溶液を重合が行われる一槽又は連続槽に供給する。希土類カルボキシレートは1, 3-ブタジエンを含む溶液に加えてもよく、また重合が行われる所に直接加えてもよい。所望の転化率に重合が進んだ後、水、アルコール、それに類するものなどからなる群から選ばれる触媒不活性化剤で該反応混合物を処理する。

【0032】触媒残渣は水洗、アルコール洗及びそれに類する洗浄法で除去される。ポリマーは、触媒を破壊し、ポリマーを固体塊にして沈殿させる機能を持つアルコールまたはアルコール溶媒混合物を加えると、直ちに

沈殿する。該ポリマー固体塊をさらに水またはアルコールで洗浄し、引き続きで当該分野では公知の方法で乾燥する。

【0033】本発明の実施態様を説明する実施例では、以下の分析手法を用いて生成する高シスー1, 4-ポリブタジェンの分析を行った。

【0034】生成したポリブタジェン中のシスー1, 4-、トランスー1, 4-およびビニルー1, 2-の重量パーセントは、臭化カリウム板上で溶液からキャストイングして得られたポリマーフィルムを用い、フーリエ変換赤外分光分析で測定した。995 cm<sup>-1</sup>、968 cm<sup>-1</sup>、912 cm<sup>-1</sup>、895 cm<sup>-1</sup>及び740 cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク面積を積分し、実験的に誘導された関係式を用いてシスー1, 4-、トランスー1, 4-およびビニルー1, 2-構造の重量パーセントを決定した。

【0035】生成物のムーニー粘度はASTM D-1646の方法に従って測定し、希薄溶液粘度は、ポリマー溶液を調製するのに使用する試料重量が0.3000 ± 0.0002グラムであり、また30 ± 0.02℃の温度でポリマー溶液と溶媒の流下時間を測定する改定ASTM D-3616法に従って測定した。

【0036】ユニオンカーバイド社製の1, 3-ブタジェンとフィリップス社製の純粋ヘキサンを4 Åのモレキュラーシーブが充填されたカラムに通して精製し、引き続き13 Xのモレキュラーシーブが充填されたカラムを通過させた。アルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Company) 製のジイソブチルアルミニウムハイドライドの20重量%ヘキサン溶液とエチル社 (Ethyl Corporation) 社製のトリアルキルアルミニウム類はそのまま使用した。

【0037】ネオジウムベルサテート (Neodymium versate) の18.6重量%ヘキサン溶液は米国特許第5,220,045号 (Knauf et al バイエル社) 明細書記載の方法に従って調製した。

【0038】以下の実施例は本発明の特定の実施態様を説明することを意図したものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

#### 【0039】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

本実施例は本発明の方法の触媒系を用いて1, 3-ブタジェンを重合する時の速度を説明するものである。

【0040】オクチルアルミニウムセスキクロライド (Oct<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) の10重量%ヘキサン溶液は、オクチルアルミニウムジクロライド (6.33g, 0.03モル)、トリオクチルアルミニウムの25重量%ヘプタン溶液 (14.67g, 0.01モル) 及びヘキサン (79g) をアルゴン雰囲気中で混合することで調製した。それぞれがフッ素化ゴムガasketでシールされ、2孔王冠 (two hole crown cap) でキャップされた1リットルのガラス瓶3本に、ヘ

キサン (425.0g)、1, 3-ブタジェン (75.0g, 1.39モル) (1, 3-ブタジェンと溶媒の総重量基準で、1, 3-ブタジェンが15重量%)、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (1.75ml, 1.97ミリモル) 及びオクチルアルミニウムセスキクロライド溶液 (0.39g, 0.0788ミリモル) を仕込み、該溶液を含む瓶を60℃の水浴に設置して、内容物が平衡になるよう15分間震盪した。しかる後、それぞれの溶液にネオジウムベルサテート (0.35m, 0.0825ミリモル) を加え、1, 3-ブタジェンの重合を開始させた。15分後にそれら瓶のうちの一つの反応混合液をメタノールと水で処理し、触媒を不活性化させ、ポリブタジェンを凝集させた。凝集させたポリブタジェンはオープン中で真空下、60℃の温度で24時間乾燥した。該ポリブタジェンの転化率、ムーニー粘度、希薄溶液粘度及び微細構造について分析し、その結果を表1に示した。残り2本の瓶中の反応混合液を30分目、60分目にそれぞれ同様な方法で処理し、結果を表1に示した。

##### 【0041】実施例 2

オクチルアルミニウムセスキクロライド溶液の代わりに1.0モルエチルアルミニウムセスキクロライドのヘプタン溶液 (0.78g, 0.0788ミリモル) を使用した以外は、実施例1と同じ操作で反応を行い、その結果を表1に示した。

##### 【0042】実施例 3

オクチルアルミニウムセスキクロライド溶液の代わりに、平均的な組成が (Et<sub>2</sub>.oOct<sub>1</sub>.oAl<sub>2</sub>.oCl<sub>3</sub>.o) であるエチルオクチルアルミニウムセスキクロライドのヘキサン溶液 (1.33g, 0.0788ミリモル) を使用した以外は実施例1と同じ操作で反応を行った。該エチルオクチルアルミニウムセスキクロライドは1.0モル濃度エチルアルミニウムジクロライド溶液 (150ml, 0.15モル)、トリオクチルアルミニウムの25.3重量%ヘプタン溶液 (48.31g, 0.03モル) 及び1.0モル濃度トリエチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液 (16.7ml, 0.016モル) をアルゴン雰囲気中で混合することで調製した。重合結果を表1に示した。

##### 【0043】実施例 4

オクチルアルミニウムセスキクロライド溶液の代わりに、平均的な組成が (Et<sub>1</sub>.sOct<sub>1</sub>.sAl<sub>2</sub>.oCl<sub>3</sub>.o) であるエチルオクチルアルミニウムセスキクロライドのヘプタン/ヘキサン溶液 (1.43g, 0.0788ミリモル) を使用した以外は実施例1と同じ操作で反応を行った。

【0044】該エチルオクチルアルミニウムセスキクロライドは1.0モル濃度エチルアルミニウムジクロライド溶液 (60ml, 0.06モル) を、トリオクチルアルミニウムの25.3重量%ヘプタン溶液 (28.99g, 0.02モル) とアルゴン雰囲気中で混合することで調製した。重合結果を表1に示した。

【0045】表1の実施例1から4を比較してみると、

アルキルアルミニウムセスキクロライドのエチル基を完全にオクチル基に置換すると、該触媒系の活性は著しく向上し、30分後の1, 3-ブタジエンの高シス-1, 4-ポリブタジエンへの転化率が、アルキルアルミニウムセスキクロライドのアルキル基部の一部又は全てが立\*

\* 体系的に小さなエチル基である時の60分後の転化率に相当するものであることが分かる。

【0046】

【表1】

表 1

実 施 例	共 触 媒											
	1. (Oct <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )			2.* (Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )			3. (Et <sub>2</sub> Oct <sub>1</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )			4. (Et <sub>1.5</sub> Oct <sub>1.5</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )		
反応時間 (分)	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
固 形 分 (溶液中%)	6.5	13.7	14.6	5.6	9.3	14.2	5.7	9.3	14.6	6.3	9.6	14.7
生 成 物 (重量g)	33.10	65.5	71.1	28.6	47.2	62.3	28.9	49.5	71.1	30.4	47.5	67.5
転 化 率 (固形分で)	42.7	91.3	97.3	37.3	62.0	94.7	38.0	62.0	97.3	42.0	64.0	98.0
ムーニー粘度 (ML1+4@100°C)	21.6	39.1	56.4	27.0	46.1	41.6	27.3	47.8	40.3	26.0	42.7	40.5
DSV	2.77	2.80	3.16	3.19	3.42	3.30	3.21	3.40	3.34	2.56	3.30	3.31
微細構造	シス	98.2	98.3	98.4	98.5	98.2	98.4	98.4	98.1	98.6	98.5	98.2
	トランス	1.2	1.2	1.3	1.0	1.0	0.8	1.1	1.3	0.9	1.0	1.2
	ビニル	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.8	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6

\* (対照例反応)

【0047】 次の実施例はネオジメチルサテートと、ジ  
オクチルアルミニウムクロライド、オクチルアルミニウ  
ムセスキクロライドもしくはオクチルアルミニウムジク

クロライドのどちらかをとをジイソブチルアルミニウムハイ  
ドライドとともに用いてなる触媒系で1, 3-ブタジエ  
ンを重合した例を述べたものである。

## 【0048】実施例 5

ジオクチルアルミニウムクロライドの1重量%ヘキサン／ヘプタン溶液を、オクチルアルミニウムジクロライド (2.11g, 0.01モル)、25.3重量%のトリオクチルアルミニウム (14.5g, 0.01モル) 及びヘキサン (561g) をアルゴン雰囲気下で混合し、調製した。

【0049】フッ素化ゴム製ガスケットでシールされた2孔王冠キャップでキャップした2本の1リットル瓶のそれぞれに、ヘキサン (425g)、1,3-ブタジエン (75.0g, 1.39モル) (1,3-ブタジエンと溶媒の総重量に対して1,3-ブタジエン15重量%)、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (1.75ml, 1.97ミリモル) 及びジオクチルアルミニウムクロライド溶液 (6.8g, 0.24ミリモル) を加え、該溶液が仕込まれた瓶を60℃の水浴中に入れ、内容物が均質になるよう15分間震盪した。次にそれぞれの溶液にネオジムベルサテートの溶液 (0.35ml, 0.0825ミリモル) を加え、1,3-ブタジエンの重合を開始させた。15分後に2本の瓶のうちの1本の反応をメタノールと水の混合液で処理し、触媒を不活性化し、ポリブタジエンを凝集させた。しかる後、該凝集ポリブタジエンをオープン中で真空下、60℃で24時間乾燥した。

【0050】該ポリブタジエンをその転化率、ムーニー粘度、希薄溶液粘度について分析し、その結果を表IIに示した。残りの瓶中の反応混合液も60分後に同様に処理し、その分析結果を表IIに示した。

## 【0051】実施例 6

実施例5のジオクチルアルミニウムクロライド溶液の代わりにオクチルアルミニウムセスキクロライドの1重量\*

\*%溶液を使用したほかは、実施例5と同じ操作手順で反応を行った。オクチルアルミニウムセスキクロライドの1重量%ヘキサン／ヘプタン溶液はオクチルアルミニウムジクロライド (6.33g, 0.03モル)、トリオクチルアルミニウムの25.3重量%ヘプタン溶液 (14.67g, 0.01モル) 及びヘキサン (979g) をアルゴン雰囲気下で混合することで調製した。またその結果を表IIに示した。

## 【0052】実施例 7

実施例5のジオクチルアルミニウムクロライド溶液の代わりにエチルアルミニウムセスキクロライドの0.25重量%溶液を使用したほかは、実施例5と同じ操作手順で反応を行った。その結果を表IIに示した。

## 【0053】実施例 8

実施例5のジオクチルアルミニウムクロライド溶液の代わりにオクチルアルミニウムジクロライドの1重量%ヘキサン溶液を使用したほかは、実施例5と同じ操作手順で対象例としての反応を行った。その結果を表IIに示した。

【0054】表IIの結果から、オクチル基がジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドまたはエチルアルミニウムジクロライドのエチル基の代わりに置換されると、触媒系の活性が向上し、触媒系で使用されるアルキルアルミニウムクロライド化合物がエチルアルミニウムセスキクロライドである時よりも、15分後の重合で10%から35%も多くシス-1,4-ポリブタジエンが得られることが分かる。

## 【0055】

## 【表2】

表 II

共 触 媒								
実 施 例	5. (Oct <sub>2</sub> Al Cl)		6. (Oct <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )		7. (Oct <sub>1</sub> Al Cl <sub>2</sub> )		8. Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )*	
反応時間 (分)	15	60	15	60	15	60	15	60
固 形 分 (溶液中%)	4.6	14.3	5.1	14.0	5.7	13.9	4.3	13.5
生 成 物(重量g)	23.1	71.2	24.6	71.4	28.4	72.0	21.1	69.9
ムーニー粘度 (ML1+4@100℃)	21.2	50.9	20.4	41.4	24.7	55.8	20.3	51.3
DSV	2.92	3.27	3.05	2.94	3.11	3.32	3.11	3.25
微細構造	シス	98.3	98.3	98.3	98.6	98.4	98.4	97.5
	トランス	1.2	1.1	1.3	0.9	1.1	1.1	1.1
	ビニル	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	1.4

\* (対照例反応)

【0056】本発明の特徴と、実施態様は次の通りである。

【0057】1. (A) 炭化水素溶媒を含む重合媒体中で、(1) 式Nd (R<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (式中、Ndは希土類

元素であるネオジムであり、R<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>は炭素原子の個数が4から12のカルボン酸残基である) で表される希土類カルボキシレート、(2) 式R<sup>2</sup>A<sub>1</sub>Cl<sub>12</sub>, R<sup>2</sup><sub>3</sub>A<sub>1</sub>2Cl<sub>3</sub>及びR<sup>2</sup><sub>2</sub>A<sub>1</sub>Cl (式中、R<sup>2</sup>は炭素原子数が8

13

から12の炭化水素残基である)で表される化合物類からなる群から選択されるアルキルアルミニウムクロライド化合物、(3)式 $R^3_2AlH$ (式中、 $R^3$ は炭素原子数が2から6のアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物の混合物である触媒系よりなり、かつ該希土類カルボキシレートと該アルキルアルミニウムクロライド化合物と該有機アルミニウム化合物のモル数和对するモル比が約1:1.5ないしは1:100である触媒系を該重合媒体中に存在させて、約0℃から120℃の温度で、1, 3-ブタジエンを重合する工程、

(B)このようにして開始された重合反応を所望のモノマー転化率まで継続する工程

(C)しかる後、重合反応を不活性化させ、ポリブタジエンを回収する工程、含んでなるブタジエン単位の96%を越える部分がシス-1, 4-構造である高分子量ゴム状ポリブタジエンの製造方法。

【0058】2. ネオジムカルボキシレートの $R^1CO_2$ で表される基が、2, 2-ジエチルプロパン酸(ピバル酸)、2-エチルヘキサン酸及びベルサチン酸(versatic acid)よりなる群から選ばれる1つのカルボン酸の残基であることを特徴とする、上記1記載の製造方法。

【0059】3. アルキルアルミニウムクロライド化合物が式 $R^2_3Al_2Cl_3$ で表され、かつ該 $R^2$ が8個の炭素原子を有する炭化水素であることを特徴とする、上記1記載の製造方法。

【0060】4. アルキルアルミニウムクロライド化合物が式 $R^2AlCl_2$ で表され、かつ $R^2$ が8個の炭素原子を有する炭化水素であることを特徴とする、上記1記載の製造方法。

【0061】5. アルキルアルミニウムクロライド化合物が式 $R^2_2AlCl$ で表され、かつ $R^2$ が8個の炭素原子を有する炭化水素であることを特徴とする、上記1記載の製造方法。

【0062】6. 式 $R^3_2AlH$ で表される有機アルミニ

14

ウム化合物のアルキル基 $R^3$ が2個から4個の炭素原子を有することを特徴とする、上記1記載の製造方法。

【0063】7. 2個から4個の炭素原子を有するアルキル基 $R^3$ がエチル、イソプロピル及びイソブチルよりなる群から選ばれることを特徴とする、上記6記載の方法。

【0064】8. 希土類カルボキシレートのアルキルアルミニウムクロライド化合物に対するモル比が約1:0.5ないし1:10であることを特徴とする、上記1記載の方法。

【0065】9. 希土類カルボキシレートの有機アルミニウム化合物に対するモル比が約1:1ないし1:50であることを特徴とする、上記1記載の方法。

【0066】10. (A)炭化水素溶媒を意味する重合媒体中で、(1)式 $Nd(R^1CO_2)_3$ (式中、 $R^1CO_2$ はベルサチン酸(versatic acid)の残基である)で表される希土類カルボキシレート、(2)式 $R^2_3Al_2Cl_3$ (式中、 $R^2$ は炭素原子の個数が8の炭化水素残基である)で表されるアルキルアルミニウムクロライド化合物、(3)式 $R^3_2AlH$ (式中、 $R^3$ はイソブチル基である)で表される有機アルミニウム化合物の混合物である触媒系よりなり、かつ該希土類カルボキシレートの該アルキルアルミニウムクロライド化合物に対するモル比が約1:0.5ないしは1:10であり、該希土類カルボキシレートの該有機アルミニウム化合物に対するモル比が約1:1ないしは1:50である触媒系を該重合媒体中に存在させて、約40℃から90℃の温度で、1, 3-ブタジエンを重合する工程、

(B)このようにして開始された重合反応を、所望のモノマー転化率まで継続する工程、および

(C)しかる後、重合反応を不活性化させ、ポリブタジエンを回収する工程、含んでなる、上記1記載の製造方法。

フロントページの続き

(72)発明者 アクター・オスマン

カナダ・エヌ7エス 4ビ-6・オンタリオ・サ-ニア・ウインチエスタークレツセント639